

修士論文概要書

Summary of Master's Thesis

Date of submission: 01/20/2017

専攻名 (専門分野) Department	総合機械工学専攻	氏名 Name	吉田 亮	指導 教員 Advisor	中垣 隆雄 印 Seal
研究指導名 Research guidance	エクセルギー工学	学籍番号 Student ID number	5215B093-7 ^{CD}		
研究題目 Title	天然ガス焚きコンバインドサイクル用 SCR 触媒の脱硝反応モデルの構築				

1. 研究目的

最新鋭の天然ガス焚きコンバインドサイクルのガスタービン第一段翼入口温度が 1500°C 以上に達し、LHV ベースの発電効率も 60%に近い。しかしながら、燃焼温度も高いため、Premix の低 NOx バーナでもタービン出口での NOx 濃度の低減には限界がある。一方、原子力発電の全面的な再稼働が未だ不透明で、火力偏重の電源構成が当面続くと予想される中、大量に導入されつつある自然に変動する再生可能エネルギーの調整力として起動時間の短いガスタービンコンバインドサイクルの出番が増えている。その結果、今後のガスタービンコンバインドサイクルは、高頻度な Start & Shutdown に加え、定格一定運転ではなく部分負荷運転の割合が増加し、さらには負荷率の変動とその変化率も一定ではない厳しい運転状況に晒されることが予測される。このような広範囲な過渡運転では、NOx の組成、すなわち NO/NO₂ の比率も大きく変化する。特に、部分負荷運転では NO₂ が多く、高い NO₂/NOx 比になりがちで、よりいっそう厳しくなる発電所の排出ガス規制に対応可能な排気の後処理システムとその制御方法が益々重要になってくる。ボイラやガスタービンなどの固定発生源では、本研究で取り扱うアンモニア (NH₃) による選択接触還元 (Selective Catalytic Reduction, 以下 SCR) システムが一般的に用いられている。本研究では、表面接触反応のみのガスタービン排気脱硝処理向けハニカム型触媒によるアンモニア脱硝の試験方法を考案し、得られた試験結果から素反応の反応速度式を決定した上で、反応予測モデルを構築した。

2. 研究方法

Isabella Nova らによる研究⁽¹⁾によって、SCR 触媒を用いた脱硝反応は表 2.1 に示す素反応により構成される統括反応であることが報告されている。そこで同研究を基に、実験結果に合うように表面反応機構を追加した性能予測モデルを作成した。対象となる SCR 触媒を装填したミニリアクター装置を用いて、表 2.2 に示した R1~R9 の反応速度式の頻度因子や活性化エネルギーなどの未定係数を決定するための切り分け試験の方法を考案した。まず、NH₃ の吸着種が反応に関与しない R4 の NO 酸化を実施する。R5~R10 の全ての反応には NH₃ の吸着種が関与するため、次に R1 の NH₃ 吸着試験を実施する。その後反応式順に R3 の NH₃ 酸化試験、R5 の標準脱硝試験、R6 の N₂O 生成試験(1)、R7 の N₂O 生成試験(2)、R8 の NO₂ 脱硝試験、最後に R10 のファスト脱硝試験を逐次実施することとした。空間速度 (SV) 値は定格

表 2.1 脱硝反応式

reac.	反応名	反応式
R1	NH ₃ 吸着	NH ₃ → NH ₃ *
R2	NH ₃ 脱着	NH ₃ * → NH ₃
R3	NH ₃ 酸化	4 NH ₃ * + O ₂ → 2N ₂ + 6H ₂ O
R4	NO 酸化	2NO + O ₂ → 2NO ₂
R5	標準脱硝	4NH ₃ * + 4NO + O ₂ → 4N ₂ + 6H ₂ O
R6	N ₂ O 生成(1)	4NH ₃ * + 4NO + 3O ₂ → 4N ₂ O + 6H ₂ O
R7	N ₂ O 生成(2)	2NH ₃ * + 2NO ₂ → N ₂ O + N ₂ + 3H ₂ O
R8	NO ₂ 脱硝	8NH ₃ * + 6NO ₂ → 7N ₂ + 12H ₂ O
R9	ファスト脱硝	2NH ₃ * + NO ₂ + NO → 2N ₂ + 3H ₂ O

運転条件における値とし、定格条件の 360°C から 50°C 刻みで下げ、260 と 310°C の 3 点にてアレニウスプロットで整理することとした。

得られた試験結果である出口濃度の推移は、触媒主流方向一次元に分布を持った式(2.1)の非定常移流反応モデルとして扱うのが妥当であるが、当該偏微分方程式の数値解析の結果から実験にフィッティングする未定係数を決定していくのは非常に煩雑であるため、入口出口の対数平均濃度を用いた非定常0次元の近似モデルにて、R1~R9の未定係数を仮決定した。その係数の下で、非定常一次元移流反応モデルの数値解析を実施し、出口の濃度変化の誤差を最小化するように係数をチューニングすることとした。計算モデルではハニカム型SCR触媒の1チャンネルを代表させ、触媒入口部のガス状態およびガス組成を実験データから入力値として与えた。なお、NH₃昇温脱離試験によって温度に依存した触媒表面上のアンモニアの被覆率を定量化し、定数である活性点密度σを求めた。

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = -v \frac{\partial C_i}{\partial x} + S_i \quad (2.1)$$

表 2.2 各反応における脱硝反応速度式

reac.	反応速度式
R1	$r_{ads} = k_{ads} C_{NH_3} (1 - \theta_{NH_3})$
R2	$r_{des} = k_{des} \exp\{-E_{des} (1 - \alpha \theta_{NH_3}) / (RT)\} \theta_{NH_3}$
R3	$r_{ox} = k_{ox} \exp\{-E_{ox} / (RT)\} \theta_{NH_3} (P_{O_2} / 0.08)^\beta$
R4	$r_{NO_{ox}} = k_{NO_{ox}} \exp\{-E_{NO_{ox}} / (RT)\} C_{NO} P_{O_2}^{0.5} (P_{O_2} / 0.08)^\beta$
R5	$r_{NO} = k_{NO} \exp\{-E_{NO} / (RT)\} C_{NO} \frac{\theta_{NH_3}}{1 + k_{NH_3} \theta_{NH_3} (1 - \theta_{NH_3})} (P_{O_2} / 0.08)^\beta$
R6	$r_{N_2Oa} = k_{N_2Oa} \exp\{-E_{N_2Oa} / (RT)\} C_{NO} \theta_{NH_3} (P_{O_2} / 0.08)^\beta$
R7	$r_{N_2Ob} = k_{N_2Ob} \exp\{-E_{N_2Ob} / (RT)\} C_{NO_2} \theta_{NH_3}$
R8	$r_{NO_2} = k_{NO_2} \exp\{-E_{NO_2} / (RT)\} C_{NO_2} \theta_{NH_3}$
R9	$r_{fast} = k_{fast} \exp\{-E_{fast} / (RT)\} C_{NO} C_{NO_2} \theta_{NH_3}$

3. 素反応の除外および追加

切り分け試験において N₂O が検出限界以下であったことから R6 の N₂O 生成(1)、R7 の N₂O 生成(2)を除外した。図 3.1 に R8 の NO₂ 脱硝の試験結果を示す。R8 の NO₂ 脱硝反応試験において NO が生成されていたため、NH₃ の吸着種と NO₂ より NO が生成され

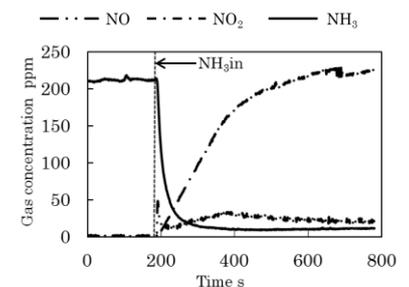
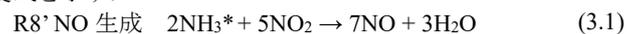


図 3.1 R8 NO₂ 脱硝試験結果

る反応が進行していたと考え、式(3.1)に示す R8' の NO 生成の素反応を新たに追加した。式(3.2)に R8' の NO 生成反応における反応速度式を示す。



$$r_{NO_2'} = k_{NO_2'} \exp\{-E_{NO_2'} / (RT)\} C_{NO_2} \theta_{NH_3} \quad (3.2)$$

(1)I.Nova et al, Ind.Eng.Chem.Res., 50,299-309(2011)